

## ＜資料＞銅溶錬におけるアンチモンの分布挙動に関する熱力学的考察

著者	板垣 乙未生, 李 龍鶴, 矢沢 彬
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	39
号	2
ページ	135-145
発行年	1984-02-29
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32848">http://hdl.handle.net/10097/32848</a>

# 銅溶錬におけるアンチモンの分布挙動に 関する熱力学的考察†

板垣乙未生\* 李 龍鶴\*\* 矢沢 彬\*

## 1. 緒 言

銅溶錬工程において、アンチモンは排煙ダスト、マットなどの中間産物とスラグならびに粗銅とに分配されるが、粗銅中のアンチモンはヒ素やビスマスなど他のV族元素と共に次の電解工程ならびに製品銅の品質に悪影響を及ぼすので、溶錬工程および乾式工程中における除去が極めて重視されている。

銅溶錬工程におけるV族元素の挙動に関しては不明確な点が多く、これら元素の精鉱中ならびに繰返しダスト中の含量が高くなる傾向とともに、マット—スラグ—ガス相間における分布挙動データの蓄積と不純物除去対策に対する方向性の提示が求められている。著者らは、スラグ—マット相間の分配係数やマット中不純物の活量係数などの基礎熱力学データを用いてマット—スラグ—ガス相間におけるヒ素およびビスマスの分布を算出した結果を前報<sup>1),2)</sup>にて報告したが、今回はアンチモンを取り上げ、マット溶錬ならびに転炉工程におけるマット—スラグ—ガス相間の分布挙動を各条件下において算出し、実際製錬における挙動解明へのアプローチを試みた。

## 2. 計算方法ならびに基本熱力学データ

### 2.1 計算方法

計算方法の詳細は前報<sup>1)</sup>にて述べられている。装入物中のアンチモンは炉内でガス、スラグ、マット3相に分配され、酸化進行によりマット品位が逐次上昇するに伴ないガスは逐次的に系外（炉外）へ排出されるものとする。このような場合、

$$\Sigma(Sb) + \langle Sb \rangle + \{Sb\} = W \quad (1)$$

ここで  $\Sigma(Sb)$  は排ガスにより系外へ搬出されたアンチモンの累積量、 $\langle Sb \rangle$ ,  $\{Sb\}$  はそれぞれスラグ中、マット中のアンチモン重量を、 $W$  は装入物中のアンチモン重量を表わす。溶錬の進行段階  $n$  におけるガス、マット、スラグ中のアンチモン重量（グラム量）をそれぞれ  $(Sb)_n$ ,  $\{Sb\}_n$ ,  $\langle Sb \rangle_n$  とすると、これらは次のように書き表わされる。後述するように共存するマット、スラグ相の呈するアンチモンの蒸気種は  $SbS$  および  $Sb$  が主体であり、 $(Sb)_n$  に関してはガスの状態方程式に基づき次式が導出される。

$$(Sb)_n = 121.75(K_1 + K_2 p_{S_2, n}^{1/2}) a_{Sb, n} V_n S / 0.082T \quad (2)$$

†昭和58年10月15日受理

\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\*韓国全北大学校工科大学（日本学術振興会招へい研究員として東北大学選鉱製錬研究所に研究滞在）

1) 板垣乙未生, 矢沢 彬: 選研彙, 38 (1982), 57; Itagaki, K.; Yazawa, A.: Trans. Japan Inst. Metals, 23 (1982), 759.

2) 板垣乙未生, 露口誠一, 矢沢 彬: 選研彙, 38 (1982), 119.

ここで  $K_1$ ,  $K_2$  はそれぞれ  $\text{Sb}(l) = \text{Sb}(g)$  ならびに  $\text{Sb}(l) + 1/2 \text{S}_2 = \text{SbS}(g)$  なる反応の平衡定数,  $a_{\text{Sb},n}$  は段階  $n$  におけるマット中アンチモンの活量,  $p_{\text{S}_2,n}$  はマットの呈する  $\text{S}_2$  圧,  $V_n$  は排ガス量 (リットル) である.  $S$  は  $\text{Sb}(g)$ ,  $\text{SbS}(g)$  の気相中への飽和度を表わし, 揮発速度や気液接触状態などと密接に関連する重要パラメータである.  $\{\text{Sb}\}_n$  に関しては次式が導出される.

$$\{\text{Sb}\}_n = 121.75 a_{\text{Sb},n} m_{t,n} / \gamma_{\text{Sb},n} \quad (3)$$

ここで  $m_{t,n}$  は段階  $n$  におけるマットの全モル数,  $\gamma_{\text{Sb},n}$  はマット中アンチモンの活量係数である. さらに  $\langle \text{Sb} \rangle_n$  は次式で書き表わされる.

$$\langle \text{Sb} \rangle_n = 121.75 a_{\text{Sb},n} m_{t,n} L_{\text{Sb},n}^{s/m} A_n / \gamma_{\text{Sb},n} B_n \quad (4)$$

ここで  $L_{\text{Sb},n}^{s/m}$  はスラグ—マット相間のアンチモンの分配係数  $\langle \text{wt}\% \text{Sb} \rangle / \{\text{wt}\% \text{Sb}\}_m$ ,  $A_n$ ,  $B_n$  はそれぞれ段階  $n$  で存在するスラグ量およびマット量を表わす. (1)~(4) 式を組合わせて得られる  $a_{\text{Sb}}$  に関する一次方程式を解くことにより, 各種条件におけるアンチモンの分布率を算出することができる.  $\text{FeS}(l) + 3/2 \text{O}_2 = \text{FeO}(l) + \text{SO}_2$  なる溶錬反応が逐次平衡論的に進行するものと考え, 2.0wt% のマット中銅品位幅を1段階とする差分平衡計算を行なっている. なお, 精鉱は 40% $\text{Cu}_2\text{S}$ –60% $\text{FeS}$  の混合硫化物とし, smelting, converting とともにシリカ飽和の条件で  $\text{FeO}$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  系スラグ<sup>3)</sup>を生成しながら溶錬が進行するものとしている. マットとして  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{FeS}$ – $\text{FeO}$  系<sup>4)</sup>を考え, スラグ中への銅の溶解損失は無いものと仮定している. Table 1 に56%Cu品位のマットを産出した場合の物量収支を掲げた.

Table 1 Material balances

(a) Smelting	
Input	1000kg mixed sulfide (40% $\text{Cu}_2\text{S}$ –60% $\text{FeS}$ ) 190kg $\text{SiO}_2$
Output	571kg matte (56%Cu, 20%Fe, 22.4%S, 1.6%O) 539kg slag (35% $\text{SiO}_2$ –54% $\text{FeO}$ –11% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
(b) Converting	
Input	571kg matte (56%Cu, 20%Fe, 22.4%S, 1.6%O) 110kg $\text{SiO}_2$
Output	400kg $\text{Cu}_2\text{S}$ 258kg slag (43% $\text{SiO}_2$ –51% $\text{FeO}$ –6% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

## 2.2 基本熱力学データ

本計算に用いたアンチモンおよびアンチモン化合物の生成自由エネルギーデータ<sup>5),6)</sup>を Table 2 に一括表示した. 実際溶錬に近い 1300°C,  $p_{\text{SO}_2} = 0.1 \text{ atm}$ ,  $a_{\text{FeO}} = 0.35$  なる条件においてマット中アンチモンの活量を0.03とした場合にスラグ—マット共存相が呈する各種アンチモンならびにアンチモン化合物ガスの平衡蒸気圧を計算し, 結果を Fig.1 に示した. ガス種として  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sb}_2$ ,  $\text{SbS}$ ,  $\text{SbO}$ ,  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  などを考えると, 低品位マット側では  $\text{Sb}$  および  $\text{SbS}$  の存在比率が, 高品位

3) Michal, E. J.; Schuhmann, R. Jr.: Trans. AIME, **194** (1952), 723.

4) 亀田満雄, 矢沢 彬: 日本鉱業会誌, **78** (1962), 467.

5) Itagaki, K.; Yazawa, A.: Proceedings of the Sulfide Smelting Symposium, TMS-AIME, San Francisco, 1983.

6) Kubaschewski, O.; Alcock, C. B.: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon Press, 1979.

Table 2 Free energies of formation of antimony and its compounds.

Reaction	$\Delta G^\circ = A + BT$ (cal)		Reference
	A	B	
$\text{Sb(l)} = \text{Sb(g)}$	56820	-24.56	(5)
$\text{Sb(l)} = 1/2\text{Sb}_2\text{(g)}$	20750	-11.20	(5)
$1/2\text{Sb}_2\text{(g)} + 1/2\text{S}_2\text{(g)} = \text{SbS(g)}$	3310	-1.46	(5)
$1/2\text{Sb}_2\text{(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} = \text{SbO(g)}$	19710	-2.37	(5)
$2\text{Sb}_2\text{(g)} + 3\text{O}_2\text{(g)} = \text{Sb}_4\text{O}_6\text{(g)}$	-378780	127.65	(6)

マット領域では Sb の比率が大きいことが特徴的である。ビスマス<sup>2)</sup> の場合にアンチモンと良く類似した特徴が見られるが、ヒ素<sup>1)</sup> の場合には 2 量体  $\text{As}_2$  および  $\text{AsS}$  の存在比率が圧倒的であり、後述するように、ガス種の形態の相違は分布挙動にかなり大きな影響をもたらすことになる。

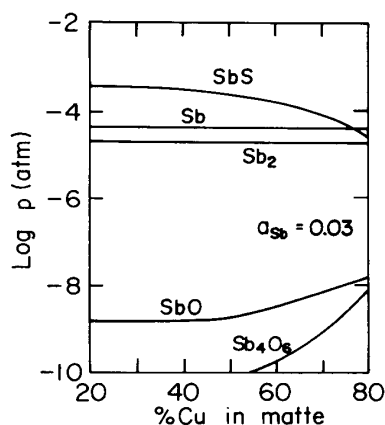


Fig. 1 Change of the vapour pressures of antimony and its compounds during copper smelting (1300°C,  $a_{\text{FeO}} = 0.35$ ).

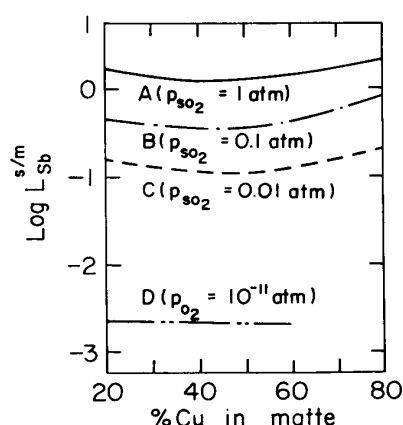


Fig. 2 Ratio of the antimony distribution between the iron-silicate slag and matte phases (1300°C).

Fig. 2 にスラグ—マット相間のアンチモンの分配係数とマット品位の関数を示した。  $p_{\text{SO}_2} = 0.1 \text{ atm}$  における値は著者ら<sup>7)</sup>の実験データに基づいている。また  $p_{\text{SO}_2} = 1 \text{ atm}$  および  $p_{\text{O}_2} = 10^{-11} \text{ atm}$  における値は次式を用いて推算したものであるが、確度はかなり高いものと考えられる。

$$L_{\text{Sb}}^{\text{s/m}} = \{r_{\text{Sb}}\} \langle n_t \rangle K_3 p_{\text{O}_2}^{3/4} / \langle r_{\text{SbO}_{1.5}} \rangle \{n_t\} \quad (5)$$

上式はマット中のアンチモンを金属態、スラグ中を酸化態  $\text{SbO}_{1.5}$ <sup>8)</sup> として導出されたもので、  $K_3$  は  $\text{Sb(l)} + 3/4\text{O}_2 = \text{SbO}_{1.5}\text{(l)}$  なる反応の平衡定数を、  $\{n_t\}$ ,  $\langle n_t \rangle$  はそれぞれマット、スラグ 100g あたりの全モル数を表わしている。

Fig. 3 に示したように、無限希薄におけるマット中アンチモンの活量係数  $r^\circ_{\text{Sb}}$  はマット中の金属銅ならびに金属鉄の活量総和 ( $a_{\text{Cu}} + a_{\text{Fe}}$ ) の関数として書き表わされる<sup>9)</sup>。  $r^\circ_{\text{Sb}}$  は金属活量の総和値 0.1 で 10 のオーダーを、総和値 1 で  $10^{-1}$  のオーダーを有し、総和値に対してかなり著しい変化を呈することが特徴的であり、この現象はガス—スラグ—マット相間のアンチモン分布挙

7) 李 龍鶴, 矢沢 彬: 選研彙に投稿予定。

8) Takeda, A.; Ishiwata, S.; Yazawa, A.: Trans. Japan Inst. Metals, **24** (1983), 518.

9) Itagaki, K.; Lee, Y.H.; Yazawa, A.: To be published in Erzmetall, No. 4. **37** (1984).

動に対して大きな影響を与えることになる。1300°C,  $p_{\text{SO}_2}=0.1\text{atm}$ ,  $a_{\text{FeO}}=0.35$  なる実際の酸化溶錬に近い条件下においてマット中  $\gamma_{\text{Sb}}^\circ$  とマット品位との関係を算出し, 結果を Fig.4 に示した。マット中金属銅の活量値が急増する 65%Cu を越えたマット品位域に入ると  $\gamma_{\text{Sb}}^\circ$  が急激に減少することが特徴的である。マット中ヒ素の活量係数  $\gamma_{\text{As}}^\circ$  も  $\gamma_{\text{Sb}}^\circ$  と類似したマット品位依存性を呈するが, 高マット品位域における  $\gamma_{\text{As}}^\circ$  値の落ち込みは  $\gamma_{\text{Sb}}^\circ$  の場合に比べなお急峻であ

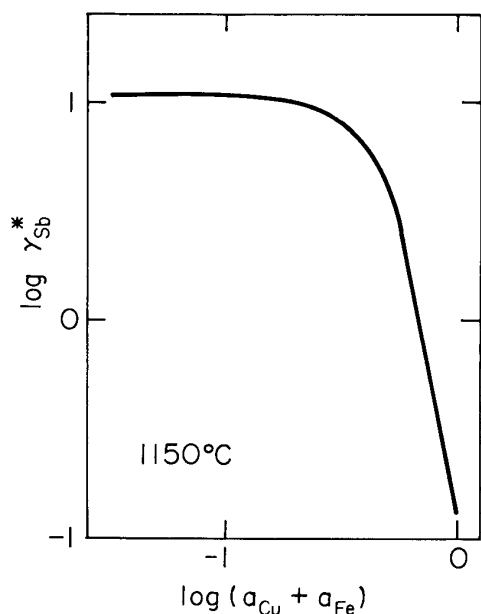


Fig. 3 Relation between the sum of the iron and copper activities and the antimony activity coefficient in liquid Cu-Fe-S systems (1150°C).

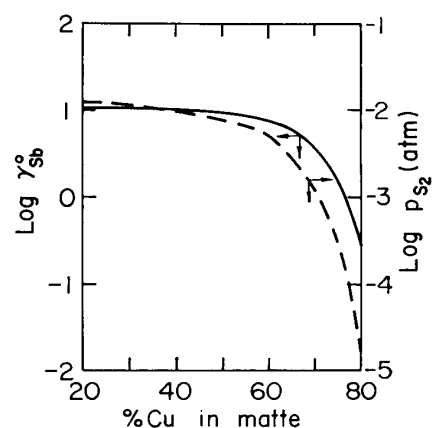


Fig. 4 Changes of the antimony activity coefficient and the sulfur pressure during copper smelting (1300°C,  $p_{\text{SO}_2}=0.1\text{atm}$  and  $a_{\text{FeO}}=0.35$ ).

る<sup>5),10)</sup>。一方, マット中ビスマスの活量係数  $\gamma_{\text{Bi}}^\circ$  はマット品位が変化しても  $\gamma_{\text{Sb}}^\circ$ ,  $\gamma_{\text{As}}^\circ$  のような大きな変化は呈さない<sup>5)</sup>。酸化溶錬の条件では  $a_{\text{Fe}}$  は  $10^{-2}$  のオーダーであり, マット中アンチモンの活量係数に及ぼす  $a_{\text{Fe}}$  の影響は無視できるが,  $p_{\text{O}_2}=10^{-11}\text{atm}$ ,  $a_{\text{FeO}}=0.35$  の還元溶錬の条件下では  $a_{\text{Fe}}$  は 0.45 程度のかなり大きな値を呈し, アンチモンの活量係数に及ぼす鉄の活量の影響は無視できなくなる。Fig.4 には (2) 式の計算で必要とされるイオウ圧とマット品位の関係<sup>11)</sup>を併示した。

### 3. 計算結果ならびに考察

#### 3.1 Smelting における分布挙動

通常の酸化溶錬 ( $p_{\text{SO}_2}=0.1\text{atm}$ ), 強酸化溶錬 ( $p_{\text{SO}_2}=1\text{atm}$ ), 還元溶錬 ( $p_{\text{O}_2}=10^{-11}\text{atm}$ ) の各場合についてガススラグーマット相間におけるアンチモンの分布率を算出し, 考察を試みた。また, ヒ素<sup>1)</sup>およびビスマス<sup>2)</sup>の分布挙動と比較検討した。

精鉱中のアンチモン濃度 0.3wt%, 1300°C,  $p_{\text{SO}_2}=0.1\text{atm}$  において, 気相飽和度  $S$  を 0.3 とした時の計算結果を Fig.5 に示した。本計算に用いた精鉱組成を考慮して, 32wt%Cu マット品位

10) Itagaki, K.; Hino, M.; Yazawa, A.: *Erzmetall*, **36** (1983), 59.

11) Yazawa, A.: *Can. Met. Quart.*, **13** (1974), 443.

から出発し 56wt%Cu まで溶錬を進行させた場合の途中の分布挙動を表わしたものである。(Sb)<sub>g</sub> は排ガスにより系外(炉外)に搬出されたアンチモンの総量を装入精鉱中のアンチモン重量で割りつけた値(%)である。溶錬の進行とともに逐次増大するが、56%Cu品位に到っても25%程度のかかなり小さな値に止まっている。<Sb><sub>s</sub>はスラグへの分布割合を示すが、溶錬進行とともにスラグ量が増大する結果、マツト品位に対してかなり単調に増加し、56%Cu品位で18%に達している。マツト中に残存するアンチモンの割合{Sb}<sub>m</sub>はヒ素<sup>1)</sup>やビスマス<sup>2)</sup>の場合に比べてかなり大きく、また溶錬の進行とともにマツト重量が減少する結果、56%Cuの産出マツト中のアンチモン濃度(一点鎖線)は装入物の初期濃度0.3%とほぼ同一レベルに止まっている。

精鉱中のアンチモン濃度0.3%、1300°Cにおいて、 $p_{SO_2}=1\text{atm}$ 、 $p_{SO_2}=0.1\text{atm}$ 、 $p_{O_2}=10^{-11}\text{atm}$ とした時の気相飽和度  $S$  と産出マツト(56%Cu)段階における分布率の関係をそれぞれ Fig. 6(a), 6(b), 6(c) に示した。排ガス量は  $SO_2$  または  $O_2$  ポテンシャルに拘らず同一としている。図の左辺縦軸スケールは分布率を、右辺縦軸スケールは産出マツト中のアンチモン濃度(一点鎖線)を表わしている。気相分布率ならびに (Sb)<sub>g</sub>- $S$  曲線の勾配が  $S$  の増加とともに増大することはヒ素<sup>1)</sup>やビスマス<sup>2)</sup>の場合と同様の現象であり、アンチモンの気相中除去を促進させるうえで気液接触が極めて重要であることを示している。一方、スラグ分布率 <Sb><sub>s</sub> は  $S$  を一定とした場合、高  $SO_2(O_2)$  ポテンシャルでかなり大きな値を呈するが、 $p_{O_2}=10^{-11}\text{atm}$  の還元雰囲気ではほぼゼロとなることが注目される。この現象は  $p_{O_2}$  の低下とともに  $L_{Sb}^{s/m}$  が急激に減少すること起因し

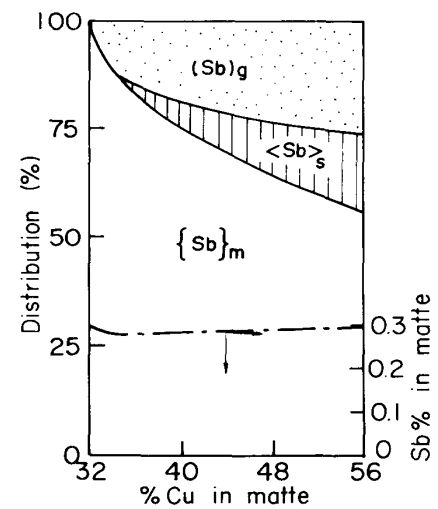


Fig. 5 Change of the antimony distribution between the gas, slag and matte phases during smelting stage ( $S=0.3$ ,  $1300^\circ\text{C}$ ,  $p_{SO_2}=0.1\text{atm}$  and  $0.3\%\text{Sb}$  in charge).

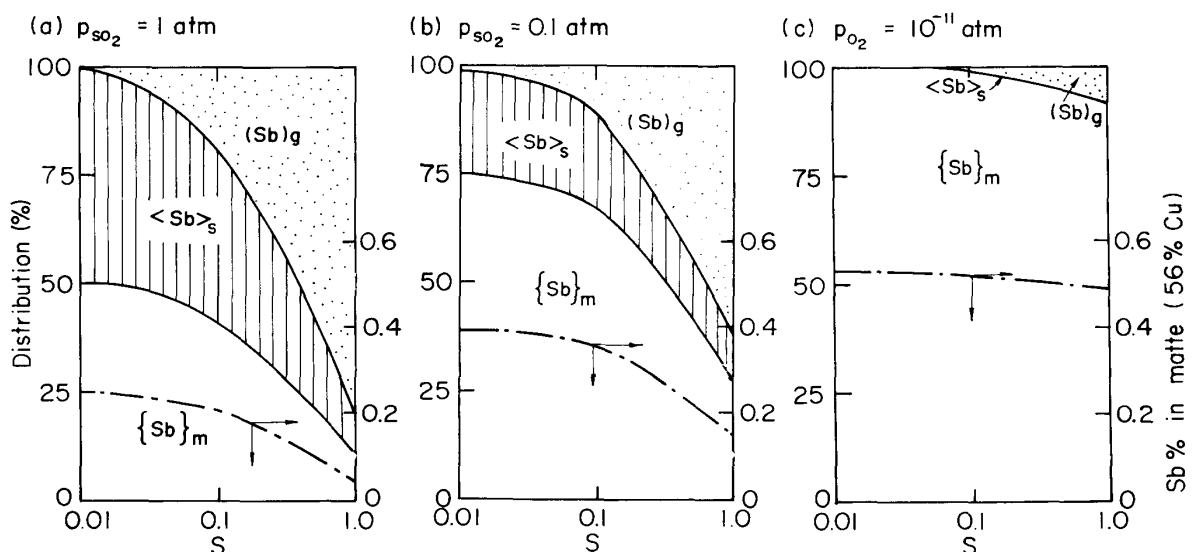


Fig. 6 Antimony distribution at final smelting stage (56%Cu matte) and degree of vapour saturation with antimony at  $p_{SO_2}=1\text{atm}$  (Fig. 6-a),  $p_{SO_2}=0.1\text{atm}$  (Fig. 6-b) and  $p_{O_2}=10^{-11}\text{atm}$  (Fig. 6-c), ( $1300^\circ\text{C}$  and  $0.3\%\text{Sb}$  in charge).

ている。  $p_{O_2}=10^{-11}$  atm 程度の還元雰囲気下ではマット中の金属鉄の活量が大きくなりマット中アンチモンの活量係数がかなり小さくなる結果、ガス分布率  $(Sb)_g$  も酸化溶錬の場合に比べかなり小さくなっている。このように還元雰囲気の出現はマット中アンチモンの除去に対して極めて好ましくない影響を及ぼすが、ヒ素<sup>1)</sup> に関してもアンチモンと類似した挙動が見られる。ビスマス<sup>2)</sup> の場合には、マット中ビスマスの活量係数が酸素ポテンシャルによりあまり大きな変化を受けないため、還元雰囲気下においても  $(Bi)_g$  はなお大きな値を保持している<sup>2)</sup>。ヒ素<sup>1)</sup> およびビスマス<sup>2)</sup> の場合と同様に、Fig. 6(a), 6(b) において気相飽和度を 0.2~0.3 とした時のアンチモンの分布挙動が flash smelting における実操業データとかなり良く一致している。

$S=0.3$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$  において、 $p_{SO_2}=1\text{atm}$ ,  $p_{SO_2}=0.1\text{atm}$ ,  $p_{O_2}=10^{-11}\text{atm}$  におけるアンチモンの分布率と精鉱中アンチモン濃度の関係をそれぞれ Fig. 7(a), 7(b), 7(c) に示す。分布挙動が精鉱中アンチモン濃度に無関係に一樣であることが特徴的である。しかし産出マット中のアンチモ

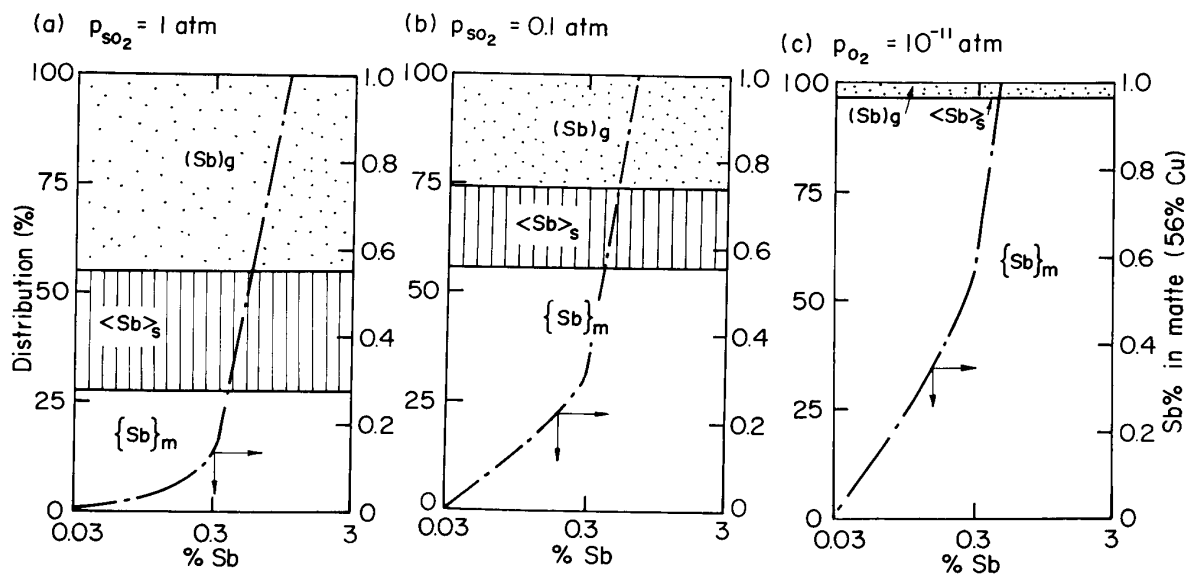


Fig. 7 Antimony distribution at final smelting stage (56%Cu matte) and antimony concentration in charge at  $p_{SO_2}=1\text{atm}$  (Fig. 7-a),  $p_{SO_2}=0.1\text{atm}$  (Fig. 7-b) and  $p_{O_2}=10^{-11}\text{atm}$  (Fig. 7-c), ( $1300^{\circ}\text{C}$  and  $S=0.3$ ).

ン濃度（一点鎖線）は精鉱中アンチモン濃度とともに急激に増加しており、マット中のアンチモンを低減させるうえで精鉱中アンチモン濃度の増大は甚だ好ましくない影響を及ぼすことになる。ビスマスの場合もアンチモンと同様に分布挙動は精鉱中ビスマス濃度に無関係に一樣である<sup>2)</sup>。ヒ素の場合には、 $(As)_g$  が精鉱中ヒ素濃度とともに急激に増大する結果、産出マット中のヒ素濃度はアンチモンの場合のように大幅に増加せず、精鉱中ヒ素濃度の増加は不純物除去の点では従来考えられているほどの深刻な影響をもたらさないものと予測された<sup>1)</sup>。(2) 式に示されるように、気相中アンチモン量が  $a_{Sb}$  に比例すること、一方、気相中ヒ素量は近似的に  $a^2_{As}$  に比例することがこのような精鉱中濃度と分布率との関係を生み出す原因となっており、気相中分子種の形態は不純物元素の分布挙動にかなり著しい影響を及ぼす。

アンチモンの分布挙動に及ぼす温度の影響を  $p_{SO_2}=0.1\text{atm}$ , 精鉱中アンチモン濃度 0.3%,  $S=0.3$  なる条件で算出した結果を Fig. 8 に示した。ビスマスの場合、 $100^{\circ}\text{C}$  の温度上昇につき気相分布率の増加分は 20% 程度<sup>2)</sup> であるが、アンチモンはヒ素<sup>1)</sup> と同様に、気相分布率の増加分は 15% 程度である。

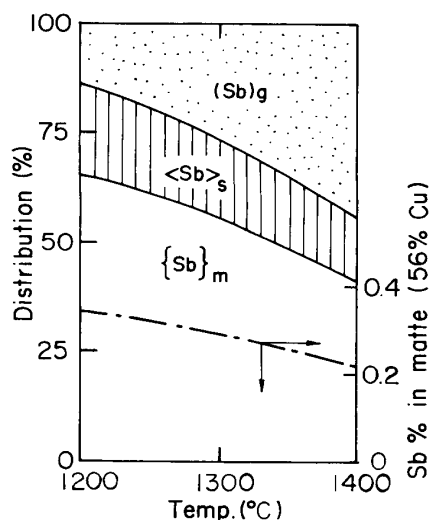


Fig. 8 Antimony distribution at final smelting stage (56%Cu matte) and temperature ( $p_{\text{SO}_2}=0.1\text{atm}$ ,  $S=0.3$  and  $0.3\%$  Sb in charge).

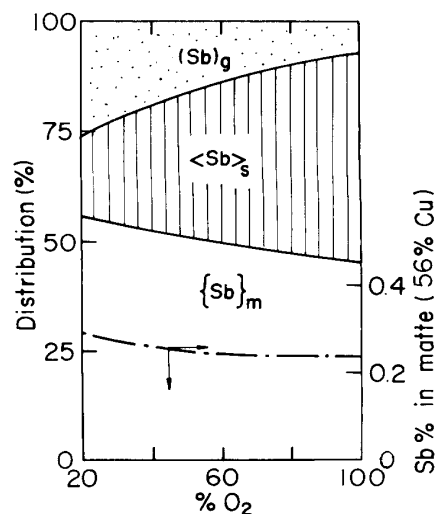


Fig. 9 Antimony distribution at final smelting stage (56%Cu matte) and oxygen enrichment in blowing gas ( $S=0.3$ ,  $1300^\circ\text{C}$  and  $0.3\%$  Sb in charge).

精鉱中アンチモン濃度  $0.3\%$ 、 $S=0.3$ 、 $1300^\circ\text{C}$  における吹錬ガスの酸素富化率と産出マット段階における分布率の関係を Fig. 9 に示した。排ガス量が低減する結果、酸素富化とともに気相分布率は減少している。一方、酸素富化により気相酸素ポテンシャルが増大するためスラグ分布率はかなり顕著に増大し、気相分布率の減少分を上廻る結果、産出マット中のアンチモン濃度は酸素富化とともに減少する傾向を呈している。ヒ素やビスマスの場合には、気相分布率の減少分がスラグ分布率の増加分を大幅に上廻る結果、産出マット中の濃度は酸素富化によりかなり著しく増大する<sup>1),2)</sup>。

### 3.2 Converting における分布挙動

56%Cu マットを白カワ ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) 段階まで溶錬した場合のアンチモン分布率を各種条件において算出した。 $p_{\text{SO}_2}=0.1\text{atm}$ 、初期マット中のアンチモン濃度  $0.1\%$ 、 $S=1$ 、 $1250^\circ\text{C}$  とした条件における converting の進行段階 (マット品位) と分布率の関係を Fig. 10 に示した。converting の進行とともに排ガスにより系外 (炉外) に搬出されるアンチモンの割合 ( $\text{Sb})_g$  およびスラグ中分布率  $\langle \text{Sb} \rangle_s$  は増大するが、 $\langle \text{Sb} \rangle_s$  が白カワ段階で  $30\%$  にも達していることが特徴的である。これは、スラグ量増加の他、Fig. 2 に示されるように、高マット品位になるとスラグ—マット間のアンチモンの分配係数  $L_{\text{Sb}}^{s/m}$  がかなり増大することにも起因している。converting の進行とともにマット重量が減少する結果、マット中のアンチモン濃度は僅かしか低減しない。

初期マット中アンチモン濃度  $0.1\%$ 、 $1250^\circ\text{C}$  における気相飽和度  $S$  と白カワ段階における分布率の関係を  $p_{\text{SO}_2}=1\text{atm}$  および  $0.1\text{atm}$  の条件で計算し、結果を

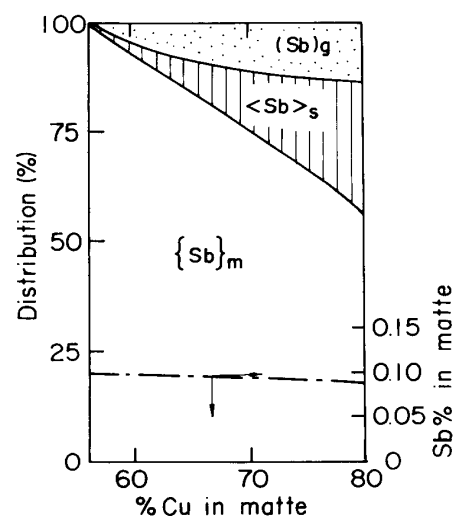


Fig. 10 Change of antimony distribution during converting stage ( $1250^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{SO}_2}=0.1\text{atm}$ ,  $S=1$  and  $0.1\%$  Sb in starting 56% Cu matte).



それぞれ Fig. 11(a), 11(b) に示した, 両者の排ガス量は同一としている,  $S=1$  なる条件においても  $(Sb)_g$  はたかだか20% ( $p_{SO_2}=1\text{atm}$ ), 13% ( $p_{SO_2}=0.1\text{atm}$ ) 程度であり, ヒ素やビスマスの場合に比べて気相に移行するアンチモンの割合はかなり小さい,  $SO_2(O_2)$  ポテンシャルが増大するとスラグ分布率も増加し,  $p_{SO_2}=1\text{atm}$ ,  $S=1$  において  $\langle Sb \rangle_s$  は50%以上にも達している, 転炉実操業におけるアンチモンの分布データは Fig. 11 において  $S=0.7\sim 1$  とおいた場合の計算結果とかなり良く一致している.

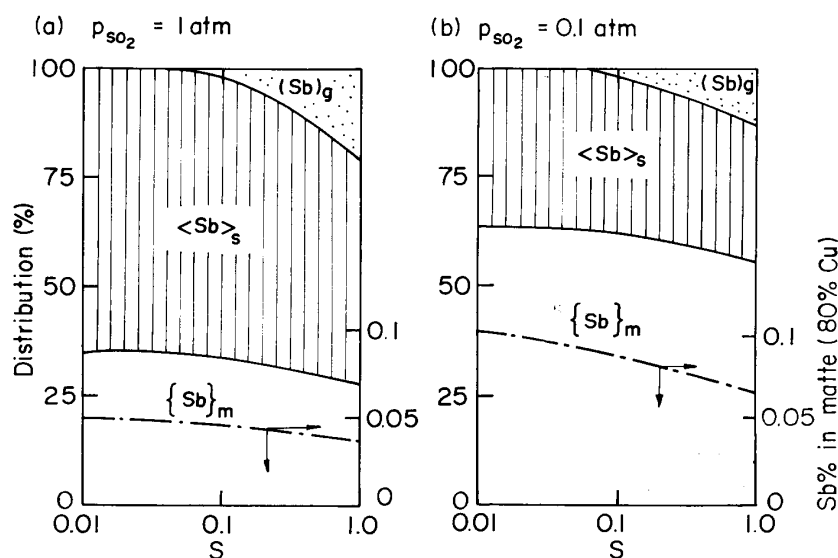


Fig. 11 Antimony distribution at final converting stage ( $Cu_2S$ ) and degree of vapour saturation with antimony at  $p_{SO_2}=1\text{atm}$  (Fig. 11-a) and  $p_{SO_2}=0.1\text{atm}$  (Fig. 11-b), ( $1250^\circ\text{C}$  and 0.1% Sb in charge).

$S=1$ ,  $1250^\circ\text{C}$  において  $p_{SO_2}=1\text{atm}$  および  $0.1\text{atm}$  とした場合の初期マット中のアンチモン濃度と分布率の関係をそれぞれ Fig. 12(a), 12(b) に示した, smelting 段階の場合と同様に, 分布挙動が装入物中アンチモン濃度に関係無く, 一様であることが特徴的である, 初期マット中濃度とともに白カワ中のアンチモン濃度は急激に増大しており, 低アンチモン含有の転炉粗銅を得るためには装入マット中のアンチモン濃度は極力低く抑える必要がある.

Fig. 13 に  $p_{SO_2}=0.1\text{atm}$ ,  $S=1$ ,  $1250^\circ\text{C}$ , 装入マット中アンチモン濃度 0.1% におけるマッ トー スラグ間のアンチモンの分配係数  $L_{Sb}^{s/m}$  と白カワ段階での分布率との関係を示した, 三菱連続製銅法における  $Fe_2O_3-CaO$  を主体とするフェライト系スラグなど高い  $L_{Sb}^{s/m}$  値を呈する新スラグを用いる試みがなされており, 鉄—シリケート系スラグでも  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  などを含むと分配値が大きくなるという報告<sup>12)</sup>もあるので,  $L_{Sb}^{s/m}$  と分布率の関係をj知することは興味深い, 図に示されるように,  $L_{Sb}^{s/m}$  の増大はスラグ分布率を著しく増加させマット中アンチモンを低減させるうえで効果があるが, 同時に気相分布率の低減をも若干もたらししており,  $L_{Sb}^{s/m}$  の増大がそのまますべてマット分布率の低減に結びつかないことは注目される, ヒ素の場合には  $L_{As}^{s/m}$  の増大により気相分布率はかなり減少する<sup>1)</sup>.

以上これまでの解析は転炉装入マット品位を 56%Cu と定めてなされたが, Fig. 14 に装入マッ

12) Johnson, E. A.; Sanker, P. E.; Oden, L. L.; See, J. B.: U. S. Bureau of Mines Report of Investigations, RI-8655, 1982.

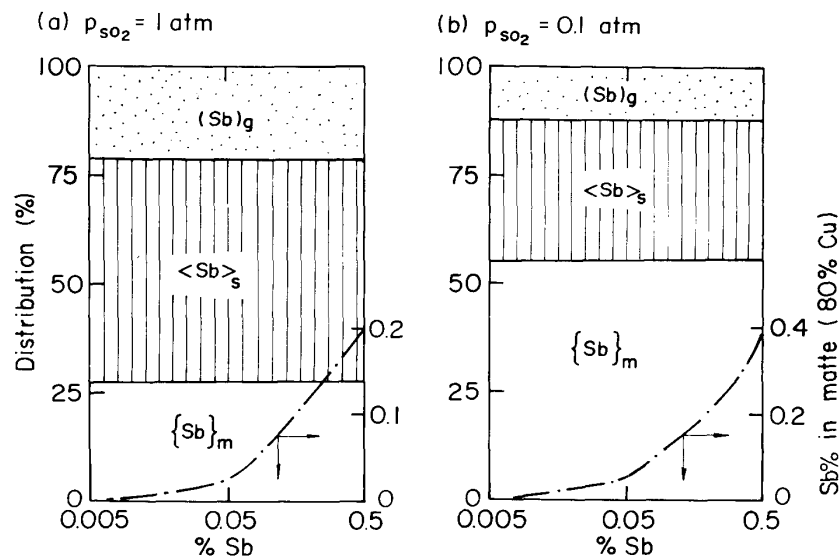


Fig. 12 Antimony distribution at final converting stage ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) and antimony concentration in starting 56%Cu matte at  $p_{\text{SO}_2} = 1 \text{ atm}$  (Fig. 12-a) and  $p_{\text{SO}_2} = 0.1 \text{ atm}$  (Fig. 12-b), ( $1250^\circ\text{C}$  and  $S=1$ ).

ト品位を変化させた場合の装入マット中アンチモン濃度と白カワ中アンチモン濃度の関係を示した。  $S=1$ ,  $p_{\text{SO}_2}=0.1 \text{ atm}$ ,  $1250^\circ\text{C}$  における計算値である。 装入マット品位が上昇すると白カワ出現に到るまでの排ガス総量ならびにスラグ量が小さくなる結果、白カワ中の残存アンチモン濃度は増大している。 ヒ素およびビスマスの場合には、分布挙動は装入マット品位によりかなり著しい影響を受ける<sup>1),2)</sup>。

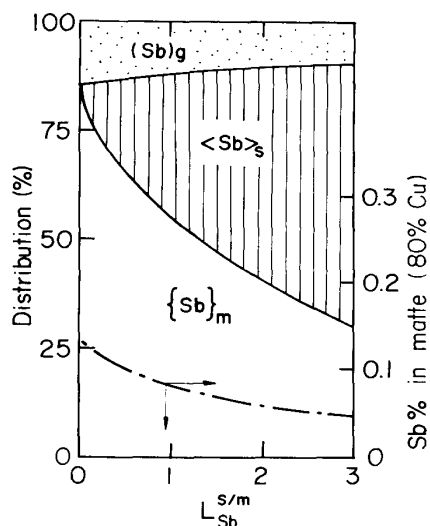


Fig. 13 Antimony distribution at final converting stage ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) and the distribution ratio of antimony between the slag and matte phases ( $p_{\text{SO}_2}=0.1 \text{ atm}$ ,  $S=1$ ,  $1250^\circ\text{C}$  and  $0.1\% \text{ Sb}$  in starting matte).

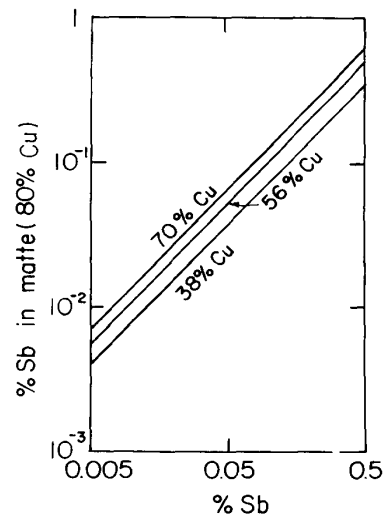


Fig. 14 Antimony concentration in final matte ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) and grade of initial matte ( $p_{\text{SO}_2}=0.1 \text{ atm}$ ,  $S=1$  and  $1250^\circ\text{C}$ ).

#### 4. アンチモンの分布挙動に関する実操業データ

実操業における分布挙動に関しては、公表データが極めて限られていること、装入物中濃度が薄いため正確なデータを得ることが困難なこと、などにより総括的に解析することは現状ではかなり難しい。Table 3(a), 3(b) にそれぞれ smelting 段階, converting 段階におけるアンチモンの分布挙動に関する実操業データを掲げた。Table 3(a) の KCS (Kennecott Converter Smelting), TBRC (Top Blowing Rotary Converter) はいずれも転炉型の炉を用いて精鉱を

Table 3 Antimony distribution in copper smelters.

##### (a) Smelting

Type of furnace	%Sb in charge to smelter	%Cu in final matte	%Sb eliminated		Reference
			(Sb) <sub>g</sub>	<Sb> <sub>s</sub>	
Blast	0.01	43-46	23	11	(13)
Noranda-copper mode	N. A	—	18	52	(14)
Noranda-matte mode	N. A	70	57	28	(14)
T B R C Process	0.3-7	40-45	36	28	(15)
K C S Process	N. A	65	17	65	(16)
Flash	0.02	57	27	46	(17)
Mitsubishi Process	0.03	65	20	60	(18)

##### (b) Converting

Type of matte producing furnace	Temperature °C	%Cu in initial matte	%Sb eliminated		Reference
			(Sb) <sub>g</sub>	<Sb> <sub>s</sub>	
Blast	1300	43-46	10	30	(13)
T B R C	1300	40-45	25	63	(15)
Flash	1230	57	9	33	(17)
Mitsubishi Process	1200	65	25	25	(18)

N. A: Not Available

吹錬するパイロットプラント段階のプロセスである。smelting 段階では、blast furnace を除き、(Sb)<sub>g</sub> と <Sb><sub>s</sub> の総和が64~85%程度の値を呈している。blast furnace の場合にはスラグ分布率が11%と他に比べかなり小さな値となっている。本研究で予測されたように、この現象はblast furnace 内の還元雰囲気起因するものと思われる。一方、気相分布率はNoranda-matte mode を除いて18~36%で、本計算結果とかなり近い値を呈している。converting 段階の公表データは極く限られているが、本計算結果から予測されたように、気相分布率が小さくスラグ分布率はかなり大きな値を呈している。

- 13) Monden, S.; Tanaka, J.; Hisaoka, I.: Proceedings of the Sulfide Smelting Symposium, TMS-AIME, San Francisco, 1983.
- 14) Mackey, P. J.; Mckerrow, G. G.; Tarassoff, P.: Paper presented at the 104th AIME Annual Meeting, New York, Feb. 16-20. 1975.
- 15) Peterson, S.; Eriksson, S.; Fridfeldt, C.: CIM Bull., No. 832, **74** (1981), 123.
- 16) George, D. B.; Donaldson, J. W.; Johnson, R. E.: World Min. Met. Technol., Proc. MMIJ-AIME Jt. Meet. (1976), 534.

ヒ素およびビスマスに関する実操業データ<sup>17,2)</sup>と対比すると、実操業における気相、スラグ相、マット相の分布率データ  $(X)_g$ ,  $\langle X \rangle_s$ ,  $\{X\}_m$  は、smelting, converting 両段階とも、 $(Bi)_g \geq (As)_g > (Sb)_g$ ,  $\langle Sb \rangle_s > \langle As \rangle_s > \langle Bi \rangle_s$ ,  $\{Sb\}_m > \{As\}_m \geq \{Bi\}_m$  の順となっており、著者らの一連の計算結果と良く対応している。

## 5. 結 言

基礎熱力学データを用いて銅の酸化溶錬、強酸化溶錬、還元溶錬の各場合について、ガス—スラグ—マット相間におけるアンチモンの分布挙動の算出を試みた。計算結果は前報ヒ素<sup>1)</sup>、ビスマス<sup>2)</sup>の結果と対比して次のように要約される。

(a) アンチモンの気相分布率は smelting, converting 両段階ともかなり小さく、ヒ素やビスマスに比べてアンチモンの揮発による除去は難しい。

(b) 還元雰囲気下では、アンチモンの気相分布率およびスラグ分布率は非常に小さくなるので、還元雰囲気の出現はマット中のアンチモン除去に関して極めて好ましくない影響を及ぼす。ヒ素の場合には還元雰囲気による影響はより顕著となる。これらの現象は、マット中の金属鉄の活量が大きくなる結果マット中のアンチモン、ヒ素の活量係数がかなり小さくなること、スラグ—マット間の分配係数  $L_{Sb}^{s/m}$ ,  $L_{As}^{s/m}$  が酸化溶錬時の  $1/100 \sim 1/1000$  程度に低減すること、などに起因している。ビスマスの場合には、マット中ビスマスの活量係数が酸素ポテンシャルにあまり依存せず、気相分布率の変化も小さい。

(c) 酸素富化による溶錬はスラグ分布率を増大させるが、排ガス量が低減するので、気相除去に関しては負の効果をもたらす。ヒ素、ビスマスの場合は、気相分布率が大きいため排ガス量低減による影響がかなり著しく、産出マット中のヒ素、ビスマス濃度は酸素富化とともに増大する。一方、アンチモンの場合には気相分布率に比べスラグ分布率が大きいため、酸素富化により産出マット中のアンチモン濃度は減少する。

(d) ビスマスの場合と同様に、アンチモン分布挙動は装入物中のアンチモン濃度に関係なく、一様である。ヒ素の場合、装入物中ヒ素濃度とともに気相分布率が増大する結果、産出マット中のヒ素濃度はさして大きくはならないが、アンチモン、ビスマスの場合、産出マット中濃度は著しく増加する。この差異はガス中ヒ素、アンチモン、ビスマス分子の量体数の相違に起因している。

本研究の一部は昭和58年度文部省科学研究費補助金（一般研究(B), 課題番号57470043）によったことを付記し謝意を表す。

17) 岡田収一郎(私信), 日比共同製錬玉野製錬所, 1983年4月。

18) 林 峰夫, 岡部 進: 昭和57年度全国地下資源関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, K5。